

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 6月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-192469

出 願 人
Applicant(s):

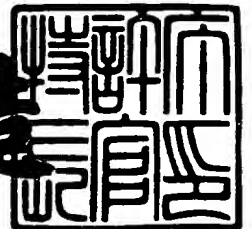
三菱瓦斯化学株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 特許願
 【整理番号】 P2000-074
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C07C 31/18
 【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 二宮 暎之

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 俊雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 岩本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 宮下 副武

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 将史

【特許出願人】

【識別番号】 000004466
 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社
 【代表者】 大平 晃
 【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオールの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) 式で示される脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを塩基性触媒存在下で反応させてポリオールを製造するに際して、

(1) 蒸留法により反応液から水および未反応ホルムアルデヒドを分離する濃縮工程、

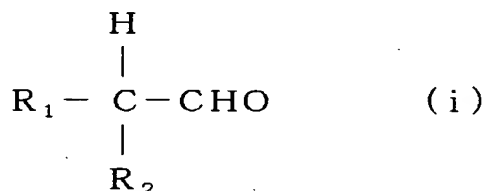
(2) 抽剤によってポリオールを抽出する抽出工程、

(3) 抽出液を水洗し、ポリオールを含む油層と水層とに分離する水洗工程、

(4) 蒸留法により分離水層から抽剤を除去する抽剤除去工程

を有し、抽剤除去工程で分離された缶出水を濃縮工程に戻すことを特徴とするポリオールの製造方法。

【化 1】



R_1 、 R_2 ：水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の脂肪族アルキル基

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、可塑剤、潤滑油、界面活性剤、化粧品の基剤、反応性モノマーなどの原料として有用なポリオールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオールを製造する方法として塩基性触媒存在下、脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとのアルドール縮合反応、続いて交叉カニツアロ反応の二段反応で行う方法が知られている（米国特許第 3, 9 3 5, 2 7 4 号、特開昭 6 1 - 1 8

7 4 1 号)。

この反応液は、必要に応じて濃縮された後、抽出工程で公知の方法（特公昭 5 2 - 3 0 4 8 6 号、特公昭 4 4 - 1 0 7 6 7 号等）により、ギ酸塩水溶液とポリオールに分けられる。次に抽剤回収工程でポリオールを含む抽出液から抽剤が分離され、得られた粗ポリオールは、精製蒸留工程で精製される。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

近年、ポリオールの用途は多岐に及んでいる。特に UV 硬化型ポリオールの原料等では、従来以上の高純度品が要求されるようになっている。

抽出工程ではアルコール類、ケトン類等が用いられるが、このような溶剤で抽出した場合、粗ポリオール中に 0. 5 % ~ 2 % のギ酸塩が残存する。このギ酸塩がポリオール精製蒸留中に加熱されることにより塩基性化合物になり、これが引き金となってポリオールの熱分解を引き起こし、ポリオール製品の品質が悪化する。

【 0 0 0 4 】

抽出後に抽出液を水洗することにより抽出液中の残存ギ酸塩の低減は図れる。この場合洗浄水中に抽出液より溶出したポリオールが含まれるために洗浄水を再使用することが望ましい。洗浄水を抽出工程に戻す場合、そのまま抽料である濃縮液と混合して抽出を行なうと抽料の水濃度が増加することで、抽出効率が低下する。これを回避するために反応液の濃縮を行なうが、これが過剰濃縮（ギ酸塩で 2 5 % 以上）となるとギ酸塩の析出によって導管の閉塞等の問題が起り、運転操作が困雑となる。

一方、洗浄水をそのまま反応液の濃縮工程に戻す場合、抽剤を含んだまま操作したケースでは、抽剤の変質やポリオールとの副反応が起きる。

本発明の目的は、脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを塩基性触媒存在下で反応させてポリオールを製造する方法において、安定した工程運転でポリオールとギ酸塩を効率的に分離する方法を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、抽出液の洗浄水から抽剤を除去した後に濃縮工程に戻すことによって、効率的かつ安定した製造が可能となることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、(i) 式で示される脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを塩基性触媒存在下で反応させてポリオールを製造するに際して、

(1) 蒸留により反応液から水および未反応ホルムアルデヒドを分離する濃縮工程、

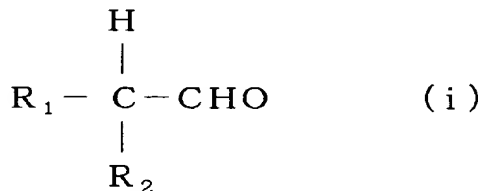
(2) 抽剤によってポリオールを抽出する抽出工程、

(3) 抽出液を水洗し、ポリオールを含む油層と水層とに分離する水洗工程、

(4) 蒸留により水層から抽剤を除去する抽剤除去工程

を有し、抽剤除去工程で分離された缶出水を濃縮工程に戻すことを特徴とするポリオールの製造方法である。

【化 2】



R_1 、 R_2 ：水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の脂肪族アルキル基

【0 0 0 6】

【発明の実施の形態】

本発明の原料である脂肪族アルデヒドとしては、(i) 式の R_1 がエチル基で R_2 が水素であるノルマルブチルアルデヒド（以下、NBALと称す）、 R_1 、 R_2 が共にメチル基であるイソブチルアルデヒド（以下、IBALと称す）などが挙げられ、原料の脂肪族アルデヒドに対応するポリオール、例えばNBALからはトリメチロールプロパン（以下、TMPと称す）、IBALからはネオペンチルグリコール（以下、NPGと称す）が製造される。

使用されるホルムアルデヒドはホルムアルデヒド水溶液でも固形のパラホルムアルデヒドでもよい。ホルムアルデヒドの使用量は目的とするポリオールによって異なる。例えば、NBALからTMPを製造する場合は、NBAL 1 モルに対

し 3. 0 ~ 6. 0 モルであり、好ましくは 3. 0 5 ~ 4. 0 モルであり（理論モル比 = 3. 0）、また I B A L から N P G と称す）を製造する場合は I B A L 1 モルに対し 2. 0 ~ 5. 0 モルであり、好ましくは 2. 0 5 ~ 3. 0 モルである（理論モル比 = 2. 0）。

【 0 0 0 7 】

本発明において脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとのアルドール縮合反応および交叉カニツアロ反応における塩基性触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、およびアンモニウムの水酸化物塩、炭酸塩、炭酸水素塩や、それらの混合物が用いられるが、工業的にはナトリウム塩やカルシウム塩が一般的である。

塩基性触媒の使用量は、原料の脂肪族アルデヒドに対し、1. 0 ~ 2. 0 倍モル量である。副生物を抑えて、高選択率に目的のポリオールを得るためには、反応条件等に合わせて調整する必要がある。

【 0 0 0 8 】

本発明では先ず反応液をギ酸で p H 6. 5 ~ 7. 0 に中和した後、濃縮工程で反応液を蒸留により濃縮し、水および未反応ホルムアルデヒドを分離する。濃縮工程の操作圧は 1 0 0 ~ 4 0 0 k P a である。ただし、未反応のホルムアルデヒドが 1 % 以下の場合は減圧下での濃縮でも良い。この時、ギ酸塩の濃度が 1 5 ~ 2 5 % になるように濃縮する。

【 0 0 0 9 】

次に抽出工程で濃縮液から抽出によって目的のポリオールと副生したギ酸塩とを分離する。

ここで、使用する抽剤は N B A L、I B A L、プロピルアルデヒド等のアルデヒド類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、または、イソブチルアルコール等のアルコール類、あるいは酢酸ブチルエステル等のエステル類であり、これらを単独または 2 種類以上混合して用いることができる。

抽剤の使用量は濃縮液量に対し 1. 0 ~ 4. 0 重量倍、好ましくは 1. 5 ~ 2. 5 重量倍である。抽出で用いる抽出機は、使用する抽剤によって異なるが、アルデヒド類の場合、多段の振動式カラム型抽出機が効率的である。

【 0 0 1 0 】

本発明では抽出工程後、水洗工程で抽出液を水で洗浄することで抽出液中のギ酸塩を約 1 0 0 0 p p m 以上のものを 1 0 0 p p m 以下まで効率良く除去する。水洗槽にはデカンターを設置し、ポリオールを含む油層（上層）と洗浄水（下層）を二層分離する。

水洗する際の水使用量は、使用する抽剤や条件によって異なるが、抽出液に対し 0. 0 1 ~ 1. 0 重量倍、好ましくは 0. 0 2 ~ 0. 1 重量倍である。

抽出工程および水洗工程の温度は、抽剤がアルデヒド類である場合には 2 0 ° C ~ 4 5 ° C、他の抽剤の場合には 2 0 ° C ~ 8 0 ° C である。

【 0 0 1 1 】

洗浄後の洗浄水にはポリオールとギ酸塩、抽剤が含まれている。この洗浄液をそのまま濃縮工程に戻すと抽剤の変質やポリオールとの副反応が起きやすいことから、該洗浄水を抽剤除去工程で蒸留により抽剤を除去した後、濃縮工程に戻す。抽剤除去工程の操作圧は - 5 0 ~ 1 0 0 k P a 程度である。

【 0 0 1 2 】

次に図面により本発明を説明する。図 1 は本発明を実施するための工程図の一例である。図 1 において、経路 2 より脂肪族アルデヒド、経路 3 よりホルムアルデヒド、経路 4 より塩基性触媒をそれぞれ反応器 1 に供給し、アルドール縮合次いでカニッツアロ反応を行なう。反応生成液は、経路 5 より濃縮塔 6 に供給し、過剰のホルムアルデヒドと水を経路 7 より留出させ、濃縮液を経路 8 より抽出塔 9 に供給する。抽剤を経路 1 0 より供給し、抽残液を経路 1 2 より抜き出す。経路 1 1 より抽出液を水洗槽 1 3 に供給し、水を経路 1 4 より供給する。二層分離を行ない経路 1 5 より抽出液（上層）を抜き出し、経路 1 6 より洗浄水（下層）を抽剤除去塔 1 7 に供給する。経路 1 8 より溶剤を抜き出す。缶出液は経路 1 9 より抜き出し、経路 5 と混合して濃縮塔 6 に供給する。

【 0 0 1 3 】

本発明によりポリオールの抽出液を洗浄し、該洗浄水から抽剤を除去した後に濃縮工程に循環することにより、抽出工程でポリオール抽出率、ギ酸塩除去率ともに高い効率的な抽出が可能となり、連続精製蒸留が可能となり、高品質のポリ

オールが安定して得られるようになる。

【0014】

【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

但し本発明は、以下の実施例により制限されるものではない。

尚、本実施例および比較例において、抽出機には振動式カラム型のカールカラム抽出機（住友重機社製）を使用した。

【0015】

実施例 1

（NBALとホルムアルデヒドからTMPを製造）

容量30Lの反応槽に40重量%ホルムアルデヒド水溶液7207g（96.0モル）と水8110g仕込み、攪拌下に温度を40℃まで昇温した。この中に50重量%水酸化ナトリウム水溶液2520g（31.5モル）とNBAL2163g（30.0モル）を一定速度で30分間かけて添加した。この間の温度は40℃から徐々に上昇させ最高温度60℃に制御させた。添加終了後、温度60℃に制御して15分間反応を継続した。

反応終了後、得られた反応液20000gを分析した結果、TMPを17.5重量%含んでおり、この時のTMP収率は87.1モル%であった。

【0016】

この反応液をギ酸でpH7に中和した後に、加圧蒸留装置に2000g/hrで供給し、300kPaで濃縮液が反応液の1/2となるように濃縮した。

次に該濃縮液を抽出機により連続抽出を行なった。抽料として濃縮液を1000g/hrで抽出機の上段へ供給し、抽剤としてNBALを2000g/hrで下段に供給した。抽出機内の温度は30℃に制御し、抽出カラム塔頂より抽出液を、塔底より抽残液を抜き出した。得られた抽出液を攪拌下の容量1Lの水洗槽に水280g/hrと共に供給し、水洗槽内温度を30℃に保った。

水洗槽に付属したデカンターの上層より抽出液を抜き出した。また、デカンター下層液を抜き出した。定常状態での各液の流量は、抽出カラム塔頂よりの抽出液が2544g/hr、抽残液が656g/hr、水洗後の抽出液が2584g

／h r、デカンター下層液が240 g／h rであった。

この下層液を5段蒸留塔に供給し、留出液を40 g／h rで、缶出液を200 g／h rで抜き出した。缶出液は濃縮工程の加圧蒸留装置に循環し、反応液と共に濃縮した。

【0017】

以上の一連の操作を5時間継続し、抽出液および抽残液の分析をしたところ、抽出液組成はTMPが13.3%、ギ酸ナトリウムが80 ppm、水が10.7%であり、抽残液組成はギ酸ナトリウムが32.6%、TMPが530 ppmであった。この時のギ酸ナトリウム除去率は99.9%、TMP抽出率は99.9%となる。

【0018】

比較例1

実施例1で得られた反応液をギ酸でpH7に中和した後に、加圧蒸留装置に2000 g／h rで供給し、300 kPaで濃縮液が反応液の1／2となるように濃縮した。

この濃縮液を抽出機により連続抽出を行なった。抽料として濃縮液を1000 g／h rで抽出機の上段へ供給し、抽剤としてNBALを2000 g／h rで下段へ供給した。抽出機内の温度は30℃に制御し、抽出カラム塔頂より抽出液を、塔底より抽残液を抜き出した。得られた抽出液を攪拌下の容量1Lの水洗槽に水280 g／h rとともに供給し、水洗槽内温度を30℃に保った。水洗槽に付属したデカンターの上層より抽出液を抜き出した。また、デカンター下層液を抜き出し、濃縮液と共に抽出機上段へ供給した。定常状態での各液の流量は、抽出カラム塔頂よりの抽出液が2584 g／h r、抽残液が656 g／h r、水洗後の抽出液が2624 g／h r、デカンター下層液が240 g／h rであった。

【0019】

以上の一連の操作を5時間継続し、抽出液および抽残液の分析をしたところ、抽出液組成はTMPが13.1%、ギ酸ナトリウムが900 ppm、水が10.3%であり、抽残液組成はギ酸ナトリウムが31.3%、TMPが1.26%であった。この時のギ酸ナトリウム除去率は98.9%、TMP抽出率は97.5

%となる。ギ酸ナトリウムが多く含まれているため、抽出液から抽剤を留去した粗TMPは連続蒸留することが出来なかった。

この比較例ではデカンター下層液からの抽剤の除去を行わずに抽出工程に循環したために抽出工程が不安定となり、抽出液の残存ギ酸ナトリウムがより増加した。また、抽残液のギ酸ナトリウム中に混入するTMPが多いことが分かる。

【 0 0 2 0 】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明によりポリオール抽出液を洗浄し、該洗浄水から抽剤を除去した後に濃縮工程に循環することにより、抽出工程でポリオール抽出率、ギ酸塩除去率ともに高い効率的な抽出が可能となり、連続精製蒸留が可能となり、高品質のポリオールが安定して得られるようになる。

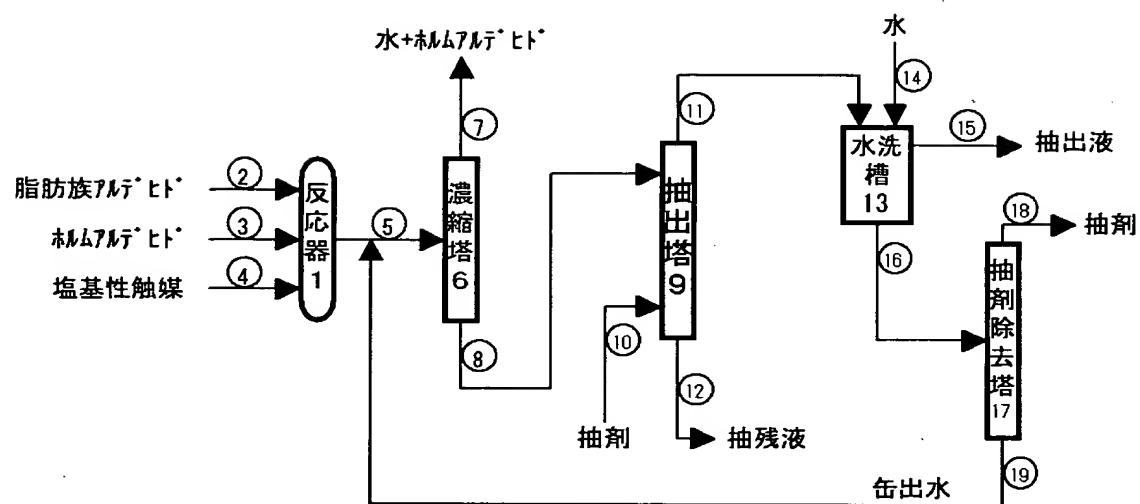
【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明を実施するための工程図の一例である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを塩基性触媒存在下で反応させてポリオールを製造するに際して、安定した工程運転でポリオールとギ酸塩を効率的に分離する方法を提供する。

【解決手段】 ポリオール抽出液の水洗した後の洗浄水から抽剤を除去し、該洗浄水を抽出前の濃縮工程に戻す。

【選択図】 図 1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 1 9 2 4 6 9
受付番号	5 0 0 0 0 8 0 3 4 4 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 6 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 6月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社